

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of
The original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENTSCHRIFT 1 50 627

Wirtschaftspatent

Ertellt gemäß § 6 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(11) 150 627

(44) 09.09.81

Int. Cl.³

3(51) C 12 N 1/26

(21) WP C 12 C / 220 932

(22) 07.05.80

THE BRITISH LIBRARY

29 OCT 1981

REFERENCE LIBRARY

- (71) Akademie der Wissenschaften der DDR, Berlin, DD
- (72) Triems, Klaus, Dr. Dipl.-Chem., DD
- (73) siehe (72)
- (74) Akademie der Wissenschaften der DDR, Institut für technische Chemie, AG Patentwesen, 7050 Leipzig, Permoserstraße 15

- (54) Verfahren zur Gewinnung und Lösungsmittelextraktion von Feststoffen

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung und Lösungsmittelextraktion von Feststoffen mit dem Ziel, den Aufwand an Apparaten und Energie gegenüber den bekannten Verfahren zu senken, wobei die Qualität des Endproduktes gesichert wird. Der Erfindung liegt hierbei die Aufgabe zugrunde, durch eine bestimmte vorbereitende Behandlung der zur extraktiven Reinigung gelangenden Feststoffe ein effektives und stabiles Extraktionsverfahren zu entwickeln. Die Aufgabe wird gelöst, indem Feststoffe, die auf Kohlenwasserstoffen gezüchtet werden, in einem Wirbelschichtprozeß getrocknet werden und das Granulat durch eine mechanische Behandlung, vorzugsweise Mahlen, auf ein geeignetes Kornspektrum zerkleinert wird sowie während oder nach der mechanischen Behandlung Wasser oder Wasserdampf zum Zwecke der Anquellung der Feststoffe zugeführt wird.

- 1- 220932

Titel der Erfindung

Verfahren zur Gewinnung und Lösungsmittlextraktion
von Feststoffen

Anwendungsgebiet der Erfindung

5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung und
Lösungsmittlextraktion von Feststoffen, insbesondere
Biomassen, die durch Kultivierung von Mikroorganismen
auf der Basis flüssiger Kohlenwasserstoffe als Kohlen-
stoff- und Energiequelle gewonnen wurden.

Die Erfindung kann eingesetzt werden in der Biotechno-
logie sowie in der Futtermittel- und Lebensmittel-
industrie.

5

10

15

20

25

30

- 2 -

220932

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Gewinnung von Feststoffen, insbesondere von Biomassen aus der Kultivierung von Mikroorganismen auf flüssigen Kohlenwasserstoffen ist im allgemeinen gekennzeichnet durch die Verfahrensstufen Kultivierung - Abtrennung aus dem Kulturmedium - Trocknen - Extrahieren - Trocknen. Für diese einzelnen Verfahrensstufen sind eine Vielzahl von Verfahren bekannt.

So werden Biomassen nach ihrer Kultivierung und Abtrennung aus dem Kulturmedium zunächst einer Trocknung unterworfen. Dabei wird vorzugsweise die Sprühtrocknung angewendet, die eine schonende Trocknung temperaturempfindlicher Produkte durch geringe Verweilzeit der feinverteilten Partikel ermöglicht. Durch die Sprühtrocknung werden kugelförmige Teilchen mit einem bestimmten Hohlraumanteil, der Luft- bzw. Extraktionsmitteleinschlüsse ermöglicht, erzeugt.

Weiterhin ist die Walzentrocknung bekannt, bei der die Biomassen auf beheizten rotierenden Walzen getrocknet werden. Dabei werden Feststoffe in Plättchenform erzeugt. Nachteilig wirken sich bei diesem Verfahren die örtlichen Überhitzungen auf die Qualität des zu trocknenden Produktes aus.

In einem moderneren Verfahren werden Biomassen oder Eiweiße nach einer Verweilzeit von 60 Minuten, bei einem pH-Wert von 3,5 bis 8,0 und einer Temperatur von max. 100°C, vorzugsweise 40°C, unter Druckerhöhung von 0,196 bis 10 MPa in einen Wirbelschichttrockner gedüst, bei einem Feststoffanteil bis 40 Massen-%, vorzugsweise 12 Massen-% und bei einem zugeführten Luftstrom von 500°C getrocknet, in einem nachgeschalteten Fließbettapparat gekühlt und auf 5 Massen-% nachgetrocknet.

- 3 - 220932

Dabei werden Feststoffgranulate erzeugt mit einem Durchmesser von 12 mm (DD-PS 140078).

Um die so getrockneten Biomassen von den ihnen noch anhaftenden Kohlenwasserstoffresten und den nicht erwünschten biogenen Zellinhaltsstoffen zu befreien,

5 werden diese einer Lösungsmittlextraktion unterzogen. Um den notwendigen Reinheitsgrad der Biomassen zu erreichen, der den Qualitätsanforderungen an Futtermittel entspricht, werden in den modernen Extraktionsverfahren

10 vorzugsweise Lösungsmittelgemische verwendet, die sich aus polaren und apolaren Lösungsmitteln zusammensetzen. Der Nachteil dieses Verfahrens besteht darin, daß zur

vollständigen Entfernung des Extraktionsmittels die Feststoffe, insbesondere Biomassen, einer aufwendigen Nachbehandlung unterzogen werden müssen (WP C 120/207 425).

15 Es wurde bereits gefunden, daß der strukturelle Aufbau des Feststoffes wesentlich die Stabilität und die Effektivität des Extraktionsverfahrens beeinflussen kann. So wurde ein Verfahren vorgeschlagen (B 01 D/213 719),

20 in welchem sprühgetrocknete Biomassen durch Einwirkung von hohen bis sehr hohen Scher- und Druckkräften verdichtet und gepreßt werden. Anschließend werden die Preßlinge zu einem feinkörnigen Granulat zerkleinert

25 und mit einem Lösungsmittelgemisch aus Benzin/Äthanol/Wasser extrahiert. Zur Entfernung der der Biomasse noch anhaftenden Restextraktionsmittel wird die extrahierte Biomasse 10 Minuten bei 70°C und anschließend 10 Minuten bei 120°C getrocknet.

30 Dieses Verfahren weist aber den Nachteil auf, daß für die Vorbereitung der zu extrahierenden Biomassen ein sehr hoher apparatetechnischer und energetischer Aufwand erforderlich ist.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, den Aufwand an Apparaten und Energie gegenüber den bekannten Verfahren zu senken bei gleichbleibender Qualität des Endproduktes.

Wesen der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, durch eine gezielte vorbereitende Behandlung der zu extrahierenden Biomassen ein effektives und stabiles Extraktionsverfahren zu entwickeln.

Ausgehend von der Erkenntnis, daß der strukturelle Aufbau der Feststoffe wesentlich die Stabilität und die Effektivität des Extraktionsverfahrens beeinflusst, wurde überraschend gefunden, daß Feststoffe, insbesondere Biomassen, die einer Wirbelschichttrocknung unterzogen wurden, eine bestimmte physikalisch-chemische Struktur aufweisen, durch die das Absinkverhalten, das Durchsatzvermögen, der Stoffaustausch und das Retentionsverhalten gegenüber Extraktionsmittelgemischen entscheidend verbessert wird.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß man wirbelschichtgetrocknete Feststoffe, insbesondere Biomassen, die in granulierter Form vorliegen, durch eine mechanische Behandlung, vorzugsweise Mahlen, auf ein Kornspektrum von 100 bis 500 µm zerkleinert. Während oder nach der mechanischen Behandlung werden den Feststoffen, insbesondere Biomassen, Wasser oder Wasserdampf bei einer Temperatur von 10 bis 80°C, vorzugsweise 20 bis 60°C, in einer solchen Menge zugeführt, bis der Wassergehalt in den Feststoffen, insbesondere Biomassen, 10 bis 20 % beträgt.

- 5 - 220932

Nach 15 bis 45 Minuten werden die so vorbehandelten Feststoffe, insbesondere Biomassen, einer Lösungsmittel-
5 mittelextraktion unter Verwendung der bekannten Lösungsmittelgemische zugeführt. Als besonders vorteilhaft hat sich aber erwiesen, daß durch die erfindungsgemäße Vorbehandlung der Feststoffe, insbesondere Biomassen, die Extraktion bei Erzielung der gleich guten
10 Ergebnisse mit nur einem Lösungsmittel, beispielsweise Benzin, durchgeführt werden kann. Dadurch kann die sehr aufwendige Austreibung sowie destillative Auftrennung der Lösungsmittelgemische nach der Extraktion entfallen.

Nach der Extraktion werden die Feststoffe, insbesondere Biomassen, zur Entfernung der Restextraktionsmittel
15 zweistufig getrocknet, wobei in der ersten Stufe 5 bis 10 Minuten bei 90°C und in der zweiten Stufe 5 bis 10 Minuten bei 130°C getrocknet wird.

Mit der Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann der Aufwand in apparatetechnischer Hinsicht und an Energie wesentlich gesenkt werden.

20 So ist beispielsweise die Vorbehandlung des Extraktionsgutes wesentlich einfacher als bei den bekannten technischen Verfahren, als auch der zusätzliche Aufwand nach der Extraktion für die Entfernung der Extraktionsmittelreste nicht mehr erforderlich.

25 In den nachfolgenden Beispielen wird die Erfindung näher erläutert.

Beispiel 1:

Eine Biomassesuspension, hergestellt durch Kultivierung des Produktionsstammes *Lodderomyces elongisporus* auf
30 einer Dieselkraftstofffraktion im Kohlenstoffkett nlängen-

- 6 - 220932

bereich von C₉ bis C₂₅ weist folgende Zusammensetzung auf:

	Trockensubstanz:	20,8 Masse-%
	Wasser :	76,0 Masse-%
5	Dieselmkraftstoff:	3,2 Masse-%

Diese Suspension wurde in einem halbtechnischen Versuchswirbelschichttrockner schonend bei einer Guttemperatur von etwa 150°C getrocknet.

10 Hierbei wurden kugelförmige Granulate mit einem Durchmesser von 8 bis 12 mm und einer Zusammensetzung von

	Trockensubstanz:	83,8 Masse-%
	Wasser :	9,4 Masse-%
	Dieselmkraftstoff:	6,8 Masse-%

erhalten.

15 Die Granulate wurden in einer Laborkugelmühle bei 25°C gemahlen und eine Kornfraktion von 90 % mit einer Größe zwischen 100 bis 500 µm gewonnen. Die erhaltene Kornfraktion wurde mit Wasser versetzt und 25 Minuten einer Quellung unterzogen.

20 Das angequollene Trockengut hat folgende Zusammensetzung:

	Trockensubstanz:	74,5 Masse-%
	Wasser :	18,5 Masse-%
	Dieselmkraftstoff:	7,0 Masse-%

25 Das so vorbehandelte Trockengut wurde diskontinuierlich mit einem Benzin:Äthanol-Wasser-Gemisch = 80 : 19 : 1 4-stufig extrahiert und das lösungsmittelhaltige Extraktionsgut durch eine jeweils 10-minütige Erhitzung auf 90°C und 130°C zweistufig von anhaftenden Lösungsmittelresten befreit.

30 Die auf diesem Wege gewonnene Biomasse hat folgende Zusammensetzung:

- 7 - 220932

	Trockensubstanz:	90,43	Masse-%	
	Benzin	:	0,03	Masse-%
	Äthanol	:	0,04	Masse-%
	Wasser	:	9,4	Masse-%
5	Kohlenwasserstoffe:	- 0,1	Masse-% nach alkalischer Hydrolysemethode	5

Beispiel 2:

Eine wäßrige Suspension von Biomasse, die auf der Grundlage der Konvertierung von einer Dieselkraftstoff-Fraktion im Siedebereich von 240°C bis 360°C und eines n-alkanutilisierenden Bakterienstammes der Art *Acinetobacter calcoaceticus* gewonnen wurde, wurde in einem Wirbelschichttrockner getrocknet.

Zusammensetzung der Suspension:

	Trockensubstanz:	18,4	Masse-%	
15	Wasser	:	78,8	Masse-%
	Dieselmkraftstoff:	2,8	Masse-%	15

Zusammensetzung des Feststoffes:

	Trockensubstanz:	80,6	Masse-%	
	Wasser	:	14,1	Masse-%
20	Dieselmkraftstoff:	6,3	Masse-%	20

Der Feststoff hat eine tropfenförmige Gestalt und weist eine hohe Schüttdichte auf.

Der Feststoff wurde anschließend in einer Mühle auf die Korngröße 0,1 mm bis 0,8 mm gemahlen. Danach wurde der Feststoff unter Rühren mit Wasser bis auf einen Wassergehalt von 17,5 % befeuchtet und der Quellungsvorgang nach 30 Minuten abgeschlossen.

Der so vorbehandelte Feststoff wurde mit einer Benzinfraktion (Siedebereich 60 bis 90°C) auf konventionell Art und Weise extraktiv gereinigt.

Der extraktionsmittelhaltige Feststoff wurde zweistufig

- 8 -

220932

bei etwa 90°C und 130°C von anhaftenden Lösungsmitteln befreit und weist folgende Zusammensetzung auf:

Trockensubstanz: 91,05 Masse-%
Benzin : 0,08 Masse-%
Wasser : 8,90 Masse-%
Kohlenwasserstoffe: 0,15 Masse-% nach alkalischer Hydrolysemethode

Beispiel 3:

Eine Biomassensuspension, die durch Konvertierung eines n-Alkangemisches im Kettenlängenbereich C₁₀ - C₂₄ mit einem Hefestamm der Art *Lodderomyces elongisporus* gewonnen wurde, wurde in einem Wirbelschichttrockner aufbereitet. Es wurden traubenförmige Feststoffe (Granulate) erhalten, die eine große Dichte aufweisen.

Die Zusammensetzung der Granulate ist:

Trockensubstanz: 87,0 Masse-%
Wasser : 12,5 Masse-%
n-Alkangemisch : 0,5 Masse-%

Der Feststoff wurde in einer Mühle gemahlen und anschließend unter Rühren mit überhitztem Wasserdampf bis zu einem Wassergehalt bis 20 %, vorzugsweise 14 bis 18 %, 25 Minuten behandelt.

Die Temperatur des zerkleinerten Feststoffes überschreitet nicht 90°C. Durch eine vorhergehende Siebung des gemahlenen Produktes kann auch ein für die Weiterverarbeitung optimales Korngrößenspektrum für den Quellungs-vorgang ausgewählt werden. Danach wurde der angequollene Feststoff auf herkömmliche Weise diskontinuierlich extraktiv gereinigt. Hierzu diente ein Benzinfraktion (Siedebereich 60 bis 90°C)/Methanolgemisch = 80 : 20 Vol-%. Der benzin- und methanolhaltige Feststoff wurde bei zwei

- 9 -

220932

verschiedenen Temperaturen im Bereich von 90°C und 130°C getoastet und damit vom Benzin und Methanol befreit und besitzt folgende Zusammensetzung:

Trockensubstanz:	89,43	Masse-%
Wasser :	10,50	Masse-%
Benzin :	0,03	Masse-%
Methanol :	0,01	Masse-%
n-Alkangemisch :	0,04	Masse-%

5

10

15

- 10 - 220932

Erfindungsanspruch

Verfahren zur Gewinnung und Lösungsmittlextraktion von
Feststoffen, insbesondere Biomassen, die durch Kultivierung von Mikroorganismen auf der Basis flüssiger
Kohlenwasserstoffe als Kohlenstoff- und Energiequelle
gewonnen und einer Wirbelschichttrocknung unterworfen
wurden und als Granulat vorliegen, dadurch gekennzeichnet, daß das Granulat durch mechanische Behandlung,
vorzugsweise Mahlen auf ein Kornspektrum von 100 bis
500 µm zerkleinert wird, während oder nach der mechanischen
Behandlung Wasser oder Wasserdampf bei einer Temperatur
von 10 bis 80°C, vorzugsweise 20 bis 60°C in einer
solchen Menge zugeführt wird, bis der Wassergehalt in
dem Granulat 10 bis 20 % beträgt und daß nach 15 bis
45 Minuten eine Lösungsmittlextraktion unter Verwendung
bekannter Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische angeschlossen wird und anschließend das extrahierte Produkt in bekannter Weise zweistufig getrocknet wird.